

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-092896
(43)Date of publication of application : 25.03.1992

(51)Int.Cl. C30B 29/04

(21)Application number : 02-211015 (71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD
(22)Date of filing : 09.08.1990 (72)Inventor : OTA YUKIHIRO
SHIBATA TAKAYUKI
FUJIMORI NAOHARU

(54) VAPOR-PHASE SYNTHESIZED DIAMOND

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title diamond improved in both size and thermal conductivity by specifying \geq 99.9% of the constituent carbon as 12C or 13C and by limiting the contents of both nitrogen atom and non-diamond components.

CONSTITUTION: The objective diamond, which can be synthesized in a vapor phase using a feedstock gas containing a carbon source and hydrogen, is such that \geq 99.9% of the constituent carbon consists of either 12C or 13C. Said carbon source can be obtained by mass separation of methane, ethane, acetylene, etc. And the content of the nitrogen atom in the present diamond is made to \leq 5ppm, and that of the non-diamond components (graphite, amorphous carbon) therein is also limited. For this purpose, the peak intensity ratio of the non-diamond components to diamond in the Raman spectrum is brought to \leq 0.007.

⑨日本国特許庁 (JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報 (A)

平4-92896

⑬Int.Cl.⁵

C 30 B 29/04

識別記号

庁内整理番号

R

7158-4G

⑭公開 平成4年(1992)3月25日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮発明の名称 気相合成ダイヤモンド

⑯特 願 平2-211015

⑰出 願 平2(1990)8月9日

⑱発 明 者 太 田 進 啓 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社内

⑲発 明 者 柴 田 隆 行 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社内

⑳発 明 者 藤 森 直 治 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社内

㉑出 願 人 住友電気工業株式会社

㉒代 理 人 弁理士 中村 勝成 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

外1名

明細書

1. 発明の名称 気相合成ダイヤモンド

2. 特許請求の範囲

(1) 炭素源と水素を含む原料ガスから気相合成法により製造されたダイヤモンドであつて、構成元素である炭素のうち99.9%以上が原子量12の炭素か又は原子量13の炭素のいずれかであつて、ラマン分光スペクトルにおけるダイヤモンドに対する非ダイヤモンド成分のピークの強度比が0.07以下であり、窒素原子の含有量が5ppm以下であることを特徴とする気相合成ダイヤモンド。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、気相合成法により製造される高熱伝導性のダイヤモンドに関する。

(従来の技術)

ダイヤモンドは既知の物質中で最も高い熱伝導率を有する物質であり、この性質を利用した用途として高出力IC、レーザーダイオード等の高性

能ヒートシンクがある。

かかるダイヤモンドの合成法には、大別して超高压触媒法と気相合成法とがある。超高压触媒法は炭素源と鉄等の金属溶媒を共存させ、超高压・高温の条件下でダイヤモンドを合成する方法であるが、得られるダイヤモンドが粒状で比較的小さいため、数ミリ角から数センチ角の大きさが要求されるヒートシンク材料としては限度があった。又、金属溶媒等から不純物元素が不可避的に混入する為、熱伝導率にも限界があり、I型天然ダイヤモンドと同程度の約22W/cm·Kで、それ以上のものは得られていない。

一方、気相合成法(CVD法)は炭素源と水素を含む原料ガスを分解、活性化させ、基材上にダイヤモンドを膜状ないし板状に析出させる方法であり、析出面積を数センチ角以上に大きくでき、従つて製造コストも安価である等の利点がある。気相合成法には、原料ガスの分解・活性化手段の違いにより多くの方法が知られており、なかでも高温加熱した熱フィラメントを用いる熱フィラメ

ント CVD 法、マイクロ波プラズマや DC 熱プラズマ等を利用するプラズマ CVD 法が代表的な方法である。

しかし、従来の気相合成法で製造されたダイヤモンドの熱伝導率は全て $16 \text{ W/cm}\cdot\text{K}$ 以下であり、天然ダイヤモンドや超高圧触媒法で製造したダイヤモンドよりも低いものであった。

(発明が解決しようとする課題)

本発明はかかる従来の事情に鑑み、ヒートシンク材料として必要な大きさと高い熱伝導率、好ましくは $25 \text{ W/cm}\cdot\text{K}$ 以上、を備えた気相合成ダイヤモンドを提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

上記目的を達成するため、本発明の気相合成ダイヤモンドにおいては、構成元素である炭素のうち 99.9 % 以上が原子量 12 の炭素か又は原子量 13 の炭素のいずれかであつて、ラマン分光スペクトルにおけるダイヤモンドに対する非ダイヤモンド成分のピークの強度比が 0.07 以下であり、窒素原子の含有量が 5 ppm 以下であることを特徴とする。

尚、 ^{12}C 又は ^{13}C のいずれかを 99.9 % 以上含む炭素源は、通常のメタン、エタン、アセチレン、アルコール、ケトン、一酸化炭素などの炭素源を質量分離することによって得られる。

又、気相合成ダイヤモンドの熱伝導率は、ダイヤモンドに含まれるグラファイトやアモルファスカーボン等の非ダイヤモンド成分によつても左右される。ダイヤモンドの結晶性を向上させて非ダイヤモンド成分を減少させるためには、原料ガス中に微量の酸素や水を含有させたり、基材温度等の合成条件を選択する等の方法が有効であることは知られている。

本発明においては、ダイヤモンド中における非ダイヤモンド成分の含有量と熱伝導率との関係を検討し、非ダイヤモンド成分の含有量をラマン分光スペクトルにより評価したとき、ダイヤモンドに対する非ダイヤモンド成分のピークの強度比が 0.07 以下であれば、ダイヤモンドの熱伝導率を高めうることが判つた。

本発明の高熱伝導性のダイヤモンドを製造する

(作用)

熱伝導は格子振動のフォノンの伝播により説明されるが、原子量の異なる原子が結晶中に存在するとフォノンの散乱原因となり、熱伝導率の低下につながる。気相合成ダイヤモンドの組成分析によれば、不純物としては原料ガス中に含有される窒素の混入が主なものである。又、原料ガス中の炭素源に含まれる炭素には、通常は原子量 12 の炭素 (^{12}C) 以外に原子量 13 の炭素 (^{13}C) が同位体として約 1.1 % 含まれるので、通常のメタン等を炭素源として用いた場合には ^{13}C がそのままダイヤモンド中に取り込まれ、これも熱伝導率を低下させる原因の一つとなる。

そこで本発明では、ダイヤモンド中の炭素の同位体の割合並びに窒素の含有量を変化させ、熱伝導率との関係を検討した結果、ダイヤモンドを構成する炭素としては ^{12}C 又は ^{13}C のいずれかが 99.9 % 以上であつて、且つ窒素原子の含有量が 5 ppm 以下であるとき、 $25 \text{ W/cm}\cdot\text{K}$ 以上の高い熱伝導率のダイヤモンドが得られることが判つた。

方法としては、炭素源を選択し且つ窒素の混入を制限する限り公知の気相合成法を使用できるが、DC 熱プラズマトーチを利用するプラズマジェット法や酸素 - アセチレン炎を用いるバーナー法のように空気中で合成する方法は、窒素量の制御が困難であるため適当ではない。

(実施例)

実施例 1

公知のマイクロ波プラズマ CVD 法により、炭素が 99.95 % の ^{12}C よりなるメタンと水素を原料ガスとし、表面を ± 5000 のダイヤモンド砥粒で傷つけ処理したシリコンウエハー基材（寸法 20 mm 角）上にダイヤモンドを析出させた。原料ガス中の窒素原子の含有量は、ガスクロマトグラフで測定したところ 20 ppm であつた。原料ガス中のメタンと水素の比率を 1 : 100 とし、反応室内の圧力 400 torr、マイクロ波出力 400 W 及び基材温度 950 °C の条件下で 500 時間成膜し、基材の全表面上に厚さ約 500 nm のダイヤモンド膜を得た。成膜終了後、沸騰による基材を溶解してダイヤ

モンドの薄板を回収し、その両表面を研磨加工して厚さ 300 μm とした。

得られたダイヤモンドの組成を熱分解ガスクロマトグラフ-マススペクトロスコピー連動分析器で分析したところ、¹³C の含有量は 99.95 % 及び窒素原子の含有量は 5 ppm であつた。又、ラマン分光分析の結果、ダイヤモンドに対する非ダイヤモンド成分のピーク強度比は 0.03 であつた。このダイヤモンドの熱伝導率は、定常熱流束下の温度勾配を測定して既知材料と比較する方法で測定したところ、30 W/cm·K であつた。

実施例 2

メタンと水素の比率及び基板温度を種々変えた以外は実施例 1 と同様にして、ダイヤモンドを合成した。

得られたダイヤモンドについて実施例 1 と同様に評価したところ、¹³C と窒素の含有量は実施例 1 と同じであつたが、熱伝導率とラマン分光スペクトルの非ダイヤモンド成分 / ダイヤモンドのピーク強度比の関係は第 1 表の通りであつた。

を第 2 表に示した。

第 2 表

試料	ダイヤモンド中の ¹³ C 含有量 (%)	熱伝導率 (W/cm·K)
6※	99.00	16
7※	99.50	16
8※	99.80	18
9	99.90	25
10	99.92	29
11	99.95	30
12	99.99	33

実施例 4

メタン中の炭素の¹³C 含有量を 99.9 % とし、原料ガス中の窒素含有量を下記第 3 表に示す如く変えた以外は実施例 1 と同様にしてダイヤモンドを合成した。

得られたダイヤモンドについて実施例 1 と同様に評価したところ、ダイヤモンド中の¹³C 含有量は 99.9 % であり、ラマン分光スペクトルの非ダイ

第 1 表

試料 No.	非ダイヤモンド成分 / ダイヤ モンドのピーク 強度比	熱伝導率 (W/cm·K)
1	0.01	33
2	0.03	30
3	0.07	25
4※	0.10	16
5※	0.15	9

(註) 表中の※印は比較例である (以下同じ)

実施例 3

メタン中の炭素の¹³C 含有量を種々変えた以外は実施例 1 と同様にしてダイヤモンドを合成した。

得られたダイヤモンドについて実施例 1 と同様に評価したところ、窒素の含有量及びラマン分光スペクトルの非ダイヤモンド成分 / ダイヤモンドのピーク強度比は実施例 1 と同じであつた。ダイヤモンド中の¹³C 含有量は使用したメタン中の炭素の¹³C 含有量と同じであり、このダイヤモンド中の¹³C 含有量とダイヤモンドの熱伝導率の関係

ヤモンド成分 / ダイヤモンドのピーク強度比は実施例 1 と同じであつた。原料ガス中及びダイヤモンド中の窒素原子含有量とダイヤモンドの熱伝導率の関係を第 3 表に示した。

第 3 表

試料 No.	原料ガス中の N 含有量 (ppm)	ダイヤモンド中の N 含有量 (ppm)	熱伝導率 (W/cm·K)
13	1	0.2	34
14	5	1	33
15	8	2	30
16	10	3	30
17	12	3	30
18	15	4	28
19	20	5	25
20※	25	7	18
21※	30	8	11
22※	40	10	8

実施例 5

公知の熱フィラメント CVD 法により、炭素が

99.92 % の ^{13}C よりなるメタンと水素を原料ガスとして、実施例 1 と同様に処理したシリコンウエーハー基材（寸法 4 インチ角）上にダイヤモンドを析出させた。原料ガス中の窒素原子の含有量は、ガスクロマトグラフで測定したところ 50 ppm であった。原料ガス中のメタンと水素の比率は 1.2 : 100 とし、反応室内の圧力 40 torr、直径 0.2 mm の W フィラメントの温度 2080 °C 及び基材温度 950 °C の条件下で 600 時間成膜し、基材全表面上に厚さ約 450 nm のダイヤモンド膜を得た。成膜終了後、回収したダイヤモンドを研磨加工して厚さ 300 nm とした。

得られたダイヤモンドを実施例 1 と同様に評価したところ、ダイヤモンド中の ^{13}C 含有量は 99.92 % 及び窒素原子の含有量は 3 ppm であった。又、ラマン分光スペクトルの非ダイヤモンド成分 / ダイヤモンドのピーク強度比は 0.03 であった。このダイヤモンドの熱伝導率は 25 W/cm·K であった。
(発明の効果)

本発明によれば、ヒートシンク材料として必要

な大きさと高い熱伝導率とを備えた気相合成ダイヤモンドを提供することが出来る。

本発明の気相合成ダイヤモンドヒートシンクとして使用する場合、①基材を除去して使用し、②高放熱性の金属やセラミックス上に形成して使用し、又は③ダイヤモンド単結晶上に形成して使用することが考えられる。特に①の場合には従来のダイヤモンドより薄い厚さで高放熱が実現でき、②や③の場合も従来よりダイヤモンドの厚さを節約できる。又、①から③のいずれの場合も、ダイヤモンドの厚さを調節することにより、求められる放熱性を確保することが可能である。

出願人 住友電気工業株式会社

代理人 弁理士 中村勝成

同 山本正

